



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 00 155.7

Anmeldetag: 07. Januar 2003

Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Neue Beschichtungssysteme

IPC: C 08 G, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Faust'.

Faust

Neue Beschichtungssysteme

Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungssysteme auf Basis von Polyurethanen.

5

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung neue Ein-Komponenten Polyurethan Lacksysteme, die auf der Vernetzung blockierter Alkohole mit Polyisocyanaten in Gegenwart eines Katalysators beruhen sowie deren Verwendung in Einkomponenten-Polyurethan-Systemen.

10

Die Blockierung von Polyisocyanaten zum zeitweisen Schutz der Isocyanat-Gruppen ist eine seit langem bekannte Arbeitsmethode und wird z.B. im Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie XIV/2, S. 61-70 beschrieben. Härtbare Zusammensetzungen, die blockierte Polyisocyanate enthalten, finden z.B. Verwendung in Polyurethan-Lacken.

15

Einkomponenten-(1K)-Polyurethan-Systeme finden breiten Einsatz im Bereich der industriellen Einbrennlacke, wie Autoserienlackierung und Coilcoating und zeichnen sich durch sehr gute Filmeigenschaften, wie Chemikalienbeständigkeit, Kratzfestigkeit und Bewitterungsstabilität aus. Die Härtung der Lackfilme erfolgt in herkömmlichen 1K-PUR Systemen durch thermische Aktivierung (Einbrennvorgang) der blockierten Polyisocyanate mit Polyolen, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators. Eine Übersicht prinzipiell geeigneter Blockierungsmittel findet sich z.B. bei Wicks et al. in *Progress in Organic Coatings* 1975, 3, S. 73-79, 1981, 9, S. 3-28 und 1999, 36, S. 148-172.

20

25

Für das Einsatzgebiet der Automobillackierung müssen die blockierten Polyisocyanate bei Einbrenntemperaturen von maximal 140°C vernetzbar sein und während des Einbrennvorgangs nur eine sehr geringe, bevorzugt keine Thermovergilbung aufweisen. Die Einbrenntemperatur wird hauptsächlich über die Reaktivität des blockierten Polyisocyanats gesteuert. Niedrigere Einbrenntemperaturen gelten generell als wün-

30

schenswert und sind für die Beschichtung nicht thermostabiler Materialien wie z.B. von Kunststoffteilen unabdingbar.

5 Konventionelle 1K-Systeme sind typischerweise mit dem Nachteil behaftet, dass anschließend ein gewisser Anteil des Blockierungsmittels im entstehenden Lackfilm verbleibt und dessen Eigenschaft nachteilig beeinflusst. Dies ist nicht zuletzt auf die Eigenschaften der Blockierungsmittel (üblicherweise Amine oder Stickstoff haltige Heterozyklen) zurückzuführen, die typischerweise für die Blockierung von Isocyanaten Verwendung finden. Eigenschaften wie Kratzfestigkeit und Säurestabilität von
10 Einkomponenten-Lackfilme sind aufgrund des verbleibenden Blockierungsmittels mit denen sogenannter Zweikomponenten-(2K)-Polyurethan Lackierungen nicht vergleichbar (z.B. T. Engbert, E. König, E. Jürgens, Farbe&Lack, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover 10/1995).

15 Für besonders niedrige Einbrenntemperaturen im Bereich von 90 bis 120°C finden neuerdings überwiegend Malonsäurediethylester blockierte Isocyanate Verwendung (z.B. EP-A 0 947 531). Im Gegensatz zu Blockierungen mit z.B. N-heterocyclischen Verbindungen wie 3,5-Dimethylpyrazol oder anderen Blockierungsmitteln wie Caprolactam oder Butanonoxim wird hierbei nicht das vollständige Blockierungsmittel abgespalten, vielmehr kommt es bei diesem Blockierungsmittel zu einer U-
20 mesterung am Malonsäurediethylester blockierten Isocyanat. Bei dieser Umesterung wird Ethanol abgespalten. Dieses Verfahren kann bei relativ niedrigen Einbrenntemperaturen durchgeführt werden, da es sich durch die zweite, benachbarte Esterfunktion um einen aktivierten Ester handelt. Der Nachteil dieses Verfahres ist, dass solche
25 Systeme äußerst anfällig gegenüber der Einwirkung von Säuren sind, da die labile Esterbindung rasch gespalten werden kann. Dadurch sind die Anwendungsmöglichkeiten dieser Produkte eingeschränkt.

30 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit in der Bereitstellung neuer reaktiver 1K-PUR Systeme, die eine Lackierung z.B. von nicht thermostabilen Materialien bei relativ niedrigen Temperaturen von ca. 90°C erlauben und sich somit für

die Lackierung z.B. von Kunststoffteilen eignen. Darüberhinaus sollten diese reaktiven 1K-PUR Systeme bei Umgebungstemperatur für einen Zeitraum, der eine praktische Verarbeitbarkeit möglich macht, lagerstabil sein und sich zur Herstellung von Einkomponenten-Einbrennlacken hoher Qualität eignen.

5

Es wurde nun gefunden, dass zur Erfüllung der gestellten Aufgabe die Reaktion von blockierten Alkoholen mit Di- oder Polyisocyanaten in Gegenwart eines oder mehrerer geeigneter Katalysatoren herangezogen werden kann. Es ergeben sich sehr chemikalienbeständige Beschichtungen mit sehr geringer Vergilbungstendenz bereits bei sehr niedrigen Einbrenntemperaturen von ca. 90°C über einen Einbrennzeitraum von 30 Minuten. Die Gegenwart von Luftfeuchtigkeit ist für diesen Aushärtprozess nicht ausschlaggebend. Die erfindungsgemäßen Systeme sind auch für die Herstellung von Klebstoffen und Textil- und Lederbeschichtungen geeignet. Derartige Systeme werden nach dem Fachmann bekannten Methodenden des Stands der Technik dem Einsatzzweck entsprechend modifiziert.

15

Die Blockierung von Hydroxylgruppen in der organischen Chemie ist eine bekannte Technik. Einen Überblick hierüber wird in Houben-Weyl, „Methoden der Organischen Chemie“, Band E 20/2 „Makromolekulare Stoffe“, Georg Thieme Verlag 1987, S. 1650 gegeben. Geschildert wird die Reaktion von Hydroxylgruppen mit α,β -ungesättigten-Ethern zu Acetal Strukturen. Explizit genannt werden dabei als Blockierungsmittel Methyl-vinylether und Dihydropyran. Die Freisetzung der Hydroxyfunktion gelingt in Gegenwart von Feuchtigkeit und eines weiteren Nucleophils ggf. unter Verwendung einer Brönstedt Säure.

20

25

Die DE-A 3 310 532 schildert die Addition von Hydroxylgruppen an N-Vinylurethane und N-Vinyl-amide zu den entsprechenden Ethern. Diese Reaktion ist reversibel. In Gegenwart von Isocyanaten werden bei 110°C die Vinyl-Monomeren regeneriert. Hierbei ist es als nachteilig anzusehen, dass die N-Vinyl-urethan bzw. -amid Komponente im Lackfilm verbleibt und dessen Eigenschaften sowie die Gelbfärbung bei höheren Einbrenntemperaturen vermutlich maßgeblich mit bestimmt.

30

5 Weiterhin nachteilig bei dieser Art der Blockierung von Hydroxylgruppen ist die starke Zunahme der Viskosität der eingesetzten blockierten Alkoholkomponente. Dies macht eine Verwendung in sog. High-Solid Anwendungen, d.h. in Lackrezepturen, die nur mit sehr geringen Mengen eines Lösungsmittels auskommen, nahezu unmöglich.

10 Die Verwendung von acetalhaltigen Polyolkomponenten in Lack- bzw. Beschichtungsanwendungen wurde mehrfach erwähnt. Dabei ist hervorzuheben, dass die Verwendung der acetalhaltigen Polyolkomponenten in erster Linie zur Absenkung der Viskosität der Lackmischungen dient, nicht jedoch, um Vernetzungsreaktionen herbeizuführen (vgl. EP-A 0 908 479).

15 Die DE-A 2 424 522 beschreibt Beschichtungssysteme auf der Basis blockierter Polyole, die bevorzugt mit aromatischen Polyisocyanaten zur Reaktion gebracht werden. Als Blockierungsmittel findet hierbei Methylisoprenylether Anwendung. Die Aushärtung erfolgt in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit. Auch die Verwendung von Katalysatoren für Beschichtungsanwendungen wird beschrieben, wobei allerdings 7,4 Gew.-% des Katalysators zugesetzt werden müssen. Als Katalysatoren genannten werden Zinn-(II)-octoat, Blei-(II)-octoat, Dibutylzinndilaureat, Dibutylzinndiacetat und Mischungen hieraus. Für eine technische Anwendung als Beschichtung kommt 20 die Verwendung einer so grossen Menge schwermetallhaltiger Katalysatoren nicht in Betracht. Weiterhin ist zu bedenken, dass für Anwendungen unter thermischer Vernetzung Zinn-(II)-octoat und Blei-(II)-octoat ungeeignet sind aufgrund der Bildung von (weissen) Metalloxiden, die zu einer Filmtrübung führen können.

25 Den bislang geschilderten Systemen ist gemeinsam, dass die Umsetzung der blockierten Alkohole mit den Isocyanatgruppen unter Verwendung eines weiteren Nucleophils wie z.B. durch Wasser erfolgt (ggf. wird ein weiterer Katalysator hinzugesetzt, um die Folgereaktion des so gebildeten Alkohols mit dem Isocyanat zu beschleunigen) oder in Gegenwart einer Brönstedt Säure, ebenfalls bevorzugt in Gegenwart eines Nucleophils. Dies ist nicht wünschenswert, da die Aufnahme der Luft-

30

5 feuchtigkeit während der Einbrennreaktion zur Bildung von Harnstoffen führt, die eine Durchhärtung des Lackfilms durch eine Reaktion an der Lackoberfläche erschweren und zu anderen Lackeigenschaften als sie von den gewünschten Polyurethanfilmen zu erwarten sind, führen. Die Gegenwart von Wasser für die Bildung eines Polyurethanlacks ist somit unerwünscht. Gleichzeitig ist es nicht wünschenswert, Säurereste im Lackfilm zu belassen. Es ist davon auszugehen, dass sich diese Säurereste negativ auf die Langzeitstabilität der Lackfilme auswirken.

10 Es wurde nun gefunden, dass in Gegenwart geeigneter Katalysatoren die Reaktion von blockierten Alkoholen mit (Poly-)isocyanaten zu Polyurethanlackfilmen vollständig stattfindet. Die Gegenwart von Luftfeuchtigkeit ist bei diesem Verfahren nicht notwendig. Dieses Verfahren ist bislang nicht beschrieben und führt bei Einbrenntemperaturen von 90-100°C zu chemikalienbeständigen, lichtechten Lackfilmen. In NMR-Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass das Blockierungsmittel
15 während der Vernetzung abgespalten wird und ein Polyurethan-Lackfilm entsteht.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann in Gegenwart ausgewählter Lewis-Säuren die Reaktion von Acetal blockierten Alkoholen mit Isocyanatgruppen bei niedrigen Temperaturen ab 80°C ohne die Gegenwart eines zusätzlichen Nucleophils wie Wasser, eines Alkohols oder eines Amins oder eines anderen Nucleophils herbeigeführt werden. Der Zusatz einer Brönstedt Säure ist bei diesem Verfahren nicht notwendig.
20

Die Verwendung eines Katalysators, der die Vernetzung unter den gewünschten Bedingungen (siehe oben) herbeiführt, ist Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens.
25

Gegenstand der Erfindung sind somit Ein-Komponenten Beschichtungssysteme, bestehend aus organischen Polyisocyanaten mit mindestens zwei Isocyanatgruppen und mindestens difunktionalen Alkoholen, die nicht in ihrer O-H aciden Form vorliegen und zusätzlich einem Katalysator für niedrige Einbrenntemperaturen zur Beschleunigung der Reaktion.
30

Beim erfindungsgemäßen Verfahren können beliebige, mindestens zwei alkoholische Hydroxylgruppen aufweisende, ansonsten jedoch unter den Bedingungen der erfindungsgemäßen Umsetzung inerte organische Verbindungen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden als derartige Verbindungen Ether- oder Esterbrücken aufweisende, 2-bis 6-wertige, insbesondere 2-3-wertige aliphatische Alkohole des Molekulargewichtsbereichs von 62 bis 5000, bevorzugt von 62-3000 eingesetzt. Dies bedeutet, dass es sich in den bevorzugt einzusetzenden, alkoholische Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen um die aus der Polyurthanchemie bekannten Polyhydroxylverbindungen handelt. Neben diesen bevorzugten Polyhydroxylverbindungen können beim erfindungsgemäßen Verfahren jedoch auch z.B. höher als 6-wertige aliphatische Alkohole oder gegebenenfalls inerte Substituenten aufweisende mehrwertige cycloaliphatische oder araliphatische Alkohole eingesetzt werden. Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden, Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen besitzen vorzugsweise ausschliesslich primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen.

Typische Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Verbindungen mit alkoholischen Hydroxylgruppen sind primäre und sekundäre Dihydroxyverbindungen des Molekulargewichtsbereichs 62-300 wie Glykol, 2,2'-Dihydroxydiethylether, 1,2-bis-(2-hydroxyethoxy)-ethan, Tetraethylenglycol, bis-(2-hydroxyethyl)-sulfid, 1,2-Propan diol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, 3-Chlor-1,2-propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,6-Hexandiol, 2,5-Hexandiol, 2,2-Diethyl-1,3-propandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,12-Octadecandiol, 2-Buten-1,4-diol, 2-Butin-1,4-diol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol. Weiterhin geeignet sind primäre und/oder sekundäre drei- oder mehrwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 92-350 wie Glycerin, 1,2,6-Hexantriol, 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol, 2,2-bis-hydroxymethyl-1,3-propandiol. Weiterhin kommen Polyester- oder Polyetherpolyole des Molekulargewichtsbereichs 300-5000, vorzugsweise 1000-3000, welche im allgemeinen 2-6, vorzugsweise 2-3 alkoholische Hydroxylgruppen aufweisen, sowie Polyacrylat-Polyole einer zwischen 20 und 300, vorzugsweise 35 bis 200 liegenden Hydroxylzahl und einem Molekulargewicht zwi-

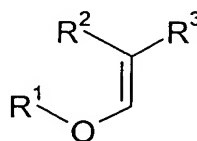
schen 1000 und 20000 in Betracht. Daneben können auch Alkohole, die durch Umsetzungen von mehrfachfunktionellen Isocyanaten oder Polyisocyanaten mit mindestens Dialkoholen gewonnen werden können, eingesetzt werden (z.B. THEIC = Tris-hydroxyethylisocyanurat).

5

Reaktionspartner für diese Verbindungen mit alkoholischen Hydroxylgruppen sind beliebige organische Verbindungen, die mindestens eine Struktureinheit der Formel (I) aufweisen und die ansonsten unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens inert sind.

10

Typische Vertreter derartiger Verbindungen sind solche der Formel (I)



wobei

15

R^1 ein beliebiger aliphatischer, araliphatischer Rest

R^2 ein beliebiger aliphatischer, araliphatischer Rest

R^3 ein beliebiger aliphatischer, araliphatischer Rest

20

sein kann. Die Reste R^1 und R^2 können dabei mit einander durch Hydroxymethylengruppen miteinander verbunden sein.

25

Typische Vertreter dieser Strukturen sind aliphatische Vinylether wie z.B. Dihydropyran, Methoxypropen, Butylvinylether, Isobutylvinylether, Ethylvinylether, wobei diese nur beispielhaft zu verstehen sind. Zur Blockierung der Alkohole könne verschiedene Techniken in Betracht gezogen werden. Einen Überblick hierzu vermittelt T. W. Greene in „Protective Groups in Organic Synthesis“, 2nd ed.; John Wiley and Sons, New York 1991, Seite 31.

Das Di- oder Polyisocyanat des reaktiven 1K-PUR Systems kann jedes organische Polyisocyanat sein, das in klassischen Polyurethansystemen zur Vernetzung von Verbindungen mit aktivem Wasserstoff geeignet ist, d.h. aliphatische inclusive der cycloaliphatischen, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen und Gemische davon. Typische Beispiele für Polyisocyanate sind aliphatische Isocyanate wie Di- oder Triisocyanate, z.B. Butandiisocyanat (BDI), Pentandiisocyanat, Hexandiisocyanat (HDI), 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Triisocyanatononan, TIN) oder cyclische Systeme, wie 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) (Desmodur W, Bayer AG, Leverkusen), 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI) sowie ω,ω' -Diisocyanato-1,3-dimethylcyclohexan (H_6 XDI). Beispiele für aromatische Polyisocyanate sind 1,5-Naphthalendiisocyanat, Diisocyanato-diphenylmethan (MDI) bzw. Roh-MDI, Diisocyanatomethylbenzol (TDI), insbesondere das 2,4 und das 2,6-Isomere und technische Gemische der beiden Isomeren sowie 1,3-Bis(isocyanato-methyl)benzol (XDI). Ebenfalls gut geeignet sind auch Polyisocyanate, die durch Umsetzung der Di- oder Triisocyanate mit sich selbst über Isocyanatgruppen erhältlich sind, wie Uretdionen oder Carbodiimidverbindungen oder wie Isocyanurate oder Iminooxadiazindione, die durch Reaktion dreier Isocyanatgruppen gebildet werden. Die Polyisocyanate können ebenfalls monomere Di- und/oder Triisocyanate und/oder oligomere Polyisocyanate mit Biuret-, Allophanat- und Acylharnstoff-Strukturelementen, monomerenarme oder anteilig modifizierte monomere Di-, Triisocyanate sowie beliebige Gemische der genannten Polyisocyanate enthalten. Es können auch Gemische mit den genannten Struktureinheiten bzw. Gemische der modifizierten Polyisocyanate mit den monomeren Isocyanaten verwendet werden, wobei solche Gemische jedoch weniger bevorzugt sind. Gut geeignet sind ebenfalls Polyisocyanatpräpolymere, die durchschnittlich mehr als eine Isocyanatgruppe pro Molekül aufweisen. Sie werden durch Vorreaktion eines molaren Überschusses beispielsweise eines der obengenannten Polyisocyanate mit einem organischen Material erhalten, das mindestens zwei aktive Wasserstoffatome pro Molekül aufweist, z.B. in Form von Hydroxygruppen.

Andere geeignete Polyisocyanate schliessen Polymere oder Quasi-Präpolymere ein, die man durch Umsetzung eines Überschusses eines Polyisocyanates mit einer polyhydroxylhaltigen Verbindung erhält. Die polyhydroxylhaltige Verbindung kann das gleiche oder ein anderes Polyol sein als dasjenige, das mit einem Vinylether unter
5 Bildung des geschützten Polyols umgesetzt wird.

Bevorzugte Polyisocyanate sind solche, die eine Uretidion-, Isocyanurat-, Iminoaxadiazindion-, Acylharnstoff-, Biuret- oder Allophanatstruktur enthalten, wobei diejenigen Polyisocyanate auf Basis von 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), ω,ω' -Diisocyanato-1,3-dimethylcyclohexan (H₆XDI) sowie 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) (Desmodur[®] W, Bayer AG, Leverkusen) bevorzugt sind.
10

Bevorzugt sind auch Präpolymere, bei denen das Isocyanat Desmodur[®] W das Präpolymer terminiert, zum Beispiel solche Präpolymere, bei denen die Hydroxylkomponente aus einem Addukt von Trimethylolpropan (TMP) und ϵ -Caprolacton besteht, das mit Desmodur W urethanisiert wurde. Typischerweise wird anschliessend nicht abreagiertes Desmodur[®] W mittels Dünnschichtdestillation aus dem Präpolymer entfernt.
15

Besonders bevorzugt sind monomerenarme Polyisocyanate auf der Basis von Desmodur[®] W.
20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Lackfilmen durch Reaktion von blockierten Alkoholen mit Di- oder Polyisocyanaten in Gegenwart eines Katalysators. Prinzipiell geeignet als Katalysator ist hierbei jede Lewis- oder Brönstedtsäure, die die Reaktion des blockierten Alkohols mit dem Di oder Polyisocyanat beschleunigt.
25

Als Lewis Säuren kommen hierbei generell Metallionen in Frage, die über eine hohe Ladungsdichte bezogen auf die Ionenradius haben. Hierzu gehören unter anderem die
30

Metallionen der ersten, zweiten und dritten Hauptgruppe des Periodensystems in Frage. Ebenfalls geeignet sind die zwei- bzw. vierwertigen Ionen der vierten Hauptgruppe sowie die Verbindungen des Wismuts. Neben die Hauptgruppenelementen können auch die Metallionen der Nebengruppenelemente Verwendung finden. Bevorzugt sind hierbei die Ionen des Zinks, der dritten Nebengruppe, der vierten Nebengruppe sowie die Ionen der sechsten Nebengruppe. Besonders bevorzugt sind Metallverbindungen wie das Zirkon-(IV)-2-ethylhexanoat sowie Zink-2-ethylhexanoat.

10 Neben Lewissäuren können auch Brönstedsäuren als Katalysatoren Verwendung finden. Prinzipiell geeignet sind organische und anorganische Säuren, die eine Verträglichkeit mit dem reaktiven 1K-PUR System aufweisen. Bevorzugt werden bei diesem Verfahren organische Verbindungen der Phosphorsäure und ihrer Derivate sowie der Schwefelsäure oder der Sulfonsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Tridecylphosphat.

20 Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahren ist darin zu sehen, dass durch die Blockierung der Hydroxylgruppen zu Acetal Strukturen besonders niedrig viskose Produkte erhalten werden. Somit kann auf den Einsatz großer Mengen zusätzlicher Lösungsmittel verzichtet werden. Das erfindungsgemäße 1K-PUR Lacksystem eignet sich somit in besonderer Weise für den Einsatz in sog. High-solid Rezepturen. Die Zugabe blockierter Alkohole zu Lackrezepturen mit der Ziel, niedrige Viskositäten der Rezeptur zu erreichen, ist allerdings bekannt (siehe auch DE-A 2 424 522 und EP-A 0 908 479).

25 Bedingt durch die gute Flüchtigkeit des Blockierungsmittel verbleibt praktisch kein Blockierungsmittel mehr im fertigen Lack. Dessen Eigenschaften werden somit nicht mehr, wie dies bei klassischen blockierten Isocyanatrezepturen der Fall ist, durch das Blockierungsmittel bestimmt.

30

Typischerweise wird ein Isocyanatgruppen-Äquivalent (1 val) mit 0,7 bis 1,3 val des blockierten Alkohols zur Reaktion gebracht. Bevorzugt ist ein Verhältnis von 1 zu 0,8 bis 1,2, besonders bevorzugt von 1:1.

- 5 Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden 0,01 bis 10 Gew%, bevorzugt 0,1 bis 2,5 Massen% eines oben beschriebenen Katalysators zugesetzt. Besonders bevorzugt ist dabei eine Menge von 0,5 bis 1,9 Gew% Katalysator.

- 10 Die Umsetzung im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in einem Temperaturbereich von 70 bis 150°C, bevorzugt ist ein Temperaturbereich von 80 bis 120°C, besonders bevorzugt ist ein Temperaturbereich von 90 bis 100°C.

- 15 Die Reaktionsdauer ist ein wichtiger Parameter des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Reaktion kann über einen Zeitraum von 10 Minuten bis zu 100 Minuten durchgeführt werden. Bevorzugt ist ein Zeitraum von 15 bis 60 Minuten, besonders bevorzugt ist ein Zeitraum von 20 bis 40 Minuten Einbrennzeit.

- 20 Gegenstand der Erfindung sind schließlich auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethan Lackfilme.

Geeignete Katalysatoren für die Vernetzung sind beispielsweise Zink-2-ethylhexanoat und Zirkon-2-ethylhexanoat. Bevorzugter Katalysator ist Zink-2-ethylhexanoat

- 25 Bevorzugtes Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Verfahren ist ihre Verwendung zur Herstellung von Decklacken, insbesondere für die Kunststofflackierung.

Mit den erfindungsgemäß blockierten Polyolen werden hochwertige und abspalterfreie Beschichtungen oder Lacküberzüge mit geringen Vergilbungswerten erhalten.

30

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele beschrieben.

Beispiele

Wenn nicht anders angegeben, sind in in Prozent [%] angegebene Mengenanteile Gewichtsprozente [Gew.-%].

5

Herstellung der Ausgangsmaterialien

Die Herstellung der blockierten Alkohole durch Reaktion von z.B. Butandiol mit Dihydropyran erfolgt typischerweise in Gegenwart saurer Zentren, z.B. in Gegenwart von Aluminiumphosphat oder Aluminiumsulfat in einem nichtprotischen Lösungsmittel wie z.B. Dichlormethan oder Chloroform bei Raumtemperatur. Der saure Katalysator wird nach der Reaktion abfiltriert und kann erneut eingesetzt werden. Ein

10

Vorschrift für die Herstellung geben z.B. Nishiguchi, Takeshi; Kawamine, Katsumi; Ohtsuka, Tomoko in *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 1, 153-6. Das verwendete

15

Blockierungsmittel Dihydropyran wurde von der Firma Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt

Polyol 1:

20

72,1 g (0,8 mol) 1,4-Butandiol und 20g saures Aluminiumphosphat werden in 590g Chloroform aufgeschlämmt. Hierzu werden 161 g Dihydropyran (1,92 mol) gegeben; man läßt über Nacht bei 35°C Rühren und filtriert den Katalysator ab. Ausbeute: 192 g (97% d. Th.)

25

Polyol 2:

(Siehe nachstehende Tabelle mit Beispielen). Es handelt sich um ein Umsetzungs-

30

produkt von Desmodur[®] N3600 (Bayer AG, HDI-Trimerisat) mit einem Überschuß

an Butandiol. Überschüssiges Butandiol wird durch Dünnschichtdestillation entfernt. Das Produkt wird mit Dihydropyran-blockiert analog Polyol 1

5 **Polyisocyanat 1:**

Bei dem eingesetzten Polyisocyanat handelt es sich um ein Polyisocyanat mit Isocyanuratstruktur (Desmodur[®] W, NCO-Gehalt 15,1%, Feststoff, Anteil von Desmodur[®] N3300 ca.15%, Bayer AG, Leverkusen). Die Herstellung ist im Folgenden beschrieben: 2620 g 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan werden bei 60 °C mit 6 g einer 10 %igen Katalysatorlösung von Trimethyl-benzylammoniumhydroxid, gelöst in 2-Ethylhexanol : Methanol = 5 :1, bei einer Temperatur von 60 - 75 °C bis zu einem NCO-Gehalt von 26.8 % trimerisiert. Zur Beendigung der Trimerisierungsreaktion werden 0.5 g Bis(2-ethylhexyl)phosphat zugegeben. Nun wird die klare Rohlösung mit 130 g eines Isocyanuratpolyisocyanats auf Basis von Diisocyanatohexan (HDI), das nach Beispiel 12 der EP-A 0 330 966 erhalten wurde, versetzt und bei 200°C/0.15 mbar durch Dünnschichtdestillation monomeres 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan abgetrennt. Man erhält ein helles, leicht gelbliches Festharz mit einem NCO-Gehalt von 15.1 %, einem Schmelzpunkt von ca. 100 °C, einem Gehalt an monomerem Diisocyanat von < 0.2 % und einer aus dem NCO-Gehalt berechneten durchschnittlichen NCO-Funktionalität von 3.5. Dieses wird zur Herstellung der Lacke 60 bis 70%ig in Butylacetat gelöst.

25 Herstellungsvorschrift für W-Prepolymere:

Polyisocyanat 2:

30 Herstellung eines Präpolymeren auf der Basis eines Adduktes von Trimethylolpropan mit zwei Äquivalenten ϵ -Caprolacton mit Desmodur[®] W.

262 g (1 mol) Desmodur[®] W (Molgewicht 262g/mol) werden mit 39,4 g (0,1 mol) eines Adduktes von Trimethylolpropan mit zwei Äquivalenten ϵ -Caprolacton umgesetzt (Molgewicht 394,1 g/mol). Die Umsetzung erfolgt unter Stickstoff. Man erhitzt
5 langsam auf 110°C und hält die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur, bis der Ziel-NCO Wert von 23,7% erreicht ist. Der NCO-Wert wird leicht unterfahren. Das überschüssige Isocyanat wird mittels Dünnschichtdestillation bei 190°C abgetrennt. Man erhält ein Produkt mit einem NCO-Wert von 10,68%. Das entstandene Harz wird für weitere Umsetzungen 70%ig in Butylacetat gelöst.

10

Polyisocyanat 3:

Herstellung eines Präpolymeren auf der Basis eines Adduktes von Trimethylolpropan mit drei Äquivalenten ϵ -Carprolacton mit Desmodur[®] W.
15

524 g (2 mol) Desmodur[®] W (Molgewicht 262g/mol) werden mit 105,3 g (0,2 mol) eines Adduktes von Trimethylolpropan mit drei Äquivalenten ϵ -Caprolacton umgesetzt (Molgewicht 526,2 g/mol). Die Umsetzung erfolgt unter Stickstoff. Man erhitzt
20 langsam auf 110°C und hält die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur, bis der Ziel-NCO Wert von 22,7% erreicht ist. Der NCO-Wert wird leicht unterfahren. Das überschüssige Isocyanat wird mittels Dünnschichtdestillation bei 190°C abgetrennt. Man erhält ein Produkt mit einem NCO-Wert von 9,6%. Das entstandene Harz wird für weitere Umsetzungen 60%ig in Butylacetat gelöst.

25

Beispiel für LackzusammensetzungenHerstellung der reaktiven 1K-PUR Lackmischung5 **Beispiele**

Die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Polyisocyanate werden in stöchiometrischer Weise mit Polyolen gemäß den unten aufgeführten Rezepturen zu Klarlacken verarbeitet unter Zusatz der gängigen Additive Baysilone® OL 17 (Bayer AG, Verlaufshilfsmittel, 0,1% fest auf festes Bindemittel) und Modaflow® (0,01% fest auf festes Bindemittel).

10

Lackrezeptur A

	Gew.-%
Polyisocyanat 1	35,94
15 Polyol 1	34,82
Baysilone® OL 17, 10% in Xylol	0,48
Modaflow®, 1% in Xylol	0,48
Tinuvin® 292, 10% in Xylol	4,78
Tinuvin® 1130, 10% in Xylol	9,56
20 Zink-2-ethylhexanoat	1,99
<u>BA/SN 100 (1:1)</u>	<u>6,77</u>
gesamt	100,00

Verhältnis blockiertes. NCO/OH: 1,0, Festkörpergehalt: ca. 50%, Katalysatorgehalt: 1,99% (fest auf festes Bindemittel)

25

Der Vergleich des für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte Blockierungsmittel blockierten Polyisocyanats erfolgt mit einem Polyisocyanat VP LS 2253 (Bayer AG), bei dem es sich um ein mit Dimethylpyrazol blockiertes Polyisocyanat (Hexamethylendiisocyanat-Trimer, gelöst in Methoxypropylacetat/Solvent Naphta, blockierter NCO-Gehalt 10,75%) handelt.

30

Beispiel	1	2	3	4	Vergleich
Bezeichnung	Polyol 1 und Polyol 2		Polyol 1		Desmodur [®] VP LS 2253
Zusammensetzung	26,45% Polyol 1 6,64% Polyol 2 36,57% Desmodur W [®] Trimer 1,40% Zink 2-ethylhexanoat 14,47% Butylacetat 14,47% SN 100		33,13% Polyol 1 35,68% Desmodur [®] W Trimer 1,43% Zink 2-ethylhexanoat 14,88% Butylacetat 14,88% SN 100		
Lieferform	70% in BA/SN 100 (1:1)		70% in BA/SN 100 (1:1)		75% in MPA/SN 100 (8:17)
PIC-Basis	Desmodur W-Trimerisat		Desmodur W-Trimerisat		N 3300
Blockierungsmittel	blockierter Alkohol		blockierter Alkohol		Dimethylpyrazol
Polyol	---		---		A 870
Katalysator	1,9% Zink 2-ethylhexanoat		1,9% Zink 2-ethylhexanoat		1,0% DBTL
Spritzfestkörpergehalt [%]	62,5		69,8		52,0
Auflaufzeit ISO-5-Becher [s]	26		19		26
Visuelle Beurteilung des Lackes	gelblich, klar		gelblich, klar		klar
Einbrennbedingungen	30' 90°C	30' 100°C	30' 90°C	30' 100°C	30' 140°C
Visuelle Beurteilung des Lackfilmes	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.
Pendeldämpfung n. König [Schwingungen] [s]	95 133	96 134	53 74	99 139	139 195
Lösemittelbeständigkeit (X/MPA/EA/Ac) [Note] ¹⁾ 1 min. 5 min.	0 0 2 2 4 0 4 4	0 0 2 2 4 0 4 4	3 1 3 3 4 1 4 4	0 0 1 1 0 0 3 4	2 2 4 4 3 3 4 4
Chemikalienbeständigkeit [°C] (Gradientenofen)					
Baumharz	52	>68	60	>68	36
Bremsflüssigkeit	42	48	36	48	36
Pankreatin, 50%	36	40	36	36	36
NaOH, 1%	65	>68	62	>68	46
H ₂ SO ₄ , 1%	36	39	36	36	43
FAM, 10 min. [Note] ¹⁾	0	0	0	0	1
Thermovergilbung					
Klarlack auf LM-Basislack					
Ausgangsvergilbung [b]	2,4	3,6	3,3	3,2	4,5
Überbrennvergilbung 30' 110°C [Δb]	0,1	1,3			
Überbrennvergilbung 30' 120°C [Δb]			0,1	0,5	
Überbrennvergilbung 30' 160°C [Δb]					0,8
Klarlack auf H ₂ O-Basislack					
Ausgangsvergilbung [b]	1,9 0,3	1,6 0,8	2,1 0,1	2,8 0,2	2,4 0,2

¹⁾ 0 - gut; 5 - schlecht

Patentansprüche

- 5 1. Beschichtungssysteme aus organischen Polyisocyanaten mit mindestens zwei Isocyanatgruppen und mindestens difunktionalen Alkoholen, die nicht in ihrer O-H aciden Form vorliegen und zusätzlich einem Katalysator zur Beschleunigung der Alkohol-Isocyanat-Reaktion.
- 10 2. Beschichtungssystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Blockierungsmittel für die Alkoholkomponente ungesättigte Enolether verwendet werden.
3. Beschichtungssystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Blockierungsmittel Dihydropyran oder Dihydrofuran verwendet werden.
- 15 4. Beschichtungssystem gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Lewis-Säuren verwendet werden.
- 20 5. Beschichtungssystem gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator Zink-2-ethylhexanoat oder Zirkon-2-ethylhexanoat verwendet werden
- 25 6. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan Lackfilmen, dadurch gekennzeichnet, dass man blockierte Alkohole in Gegenwart von Katalysatoren mit Polyisocyanaten reagieren lässt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Blockierungsmittel für die Alkoholkomponente ungesättigte Enolether verwendet werden.
- 30 8. Verfahren nach Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Blockierungsmittel Dihydropyran und Dihydrofuran verwendet werden

9. Aus den Beschichtungssystemen gemäß Ansprüchen 1 bis 5 erhältliche Oberflächenbeschichtungen.
- 5 10. Mit den Oberflächenbeschichtungen gemäß Anspruch 9 beschichtete Substrate.

Neue Beschichtungssysteme

5

Z u s a m m e n f a s s u n g

10

Die vorliegende Erfindung betrifft neue reaktive Ein-Komponenten Beschichtungssysteme, ein Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung in Einkomponenten-Polyurethan-Systemen.